

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
7. November 2002 (07.11.2002)

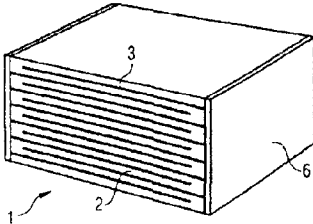
PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/089160 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation: H01G 4/00 (54) Anmelder: EPPING HERMANN & FISCHER, Rülens-
55, 80339 München (DE)
- (52) Internationales Aktenzeichen: IX 101070.060 (53) Bestimmungsstaaten (national): CN, JP, US
- (22) Internationales Anmeldedatum: 11. April 2002 (31.04.2002) (54) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PL, PT, SE, TR)
- (55) Erreichungssprache: Deutsch
- (56) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (57) Angaben zur Priorität: 101 20 517 1 (26. April 2001) (26.04.2001) (DE)
- (58) Anmerkung über die Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von (53): EPCON AG (DE/DM), St. Martin Str. 53, 81669 München (DE)
- (59) Erfinder, und (75) Erfinder/Anmelder: Epping, Hermann, Lutz
(75) (59) (AI): St. Martin 40, A 81669 (AI)

(54) Title: LITHOGRAPHIC MULTILAYER COMPONENT AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung: ELEKTRISCHES VIELSCHICHTBAUELEMENT UND VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG



(57) Abstract: The invention relates to an electric multilayer component comprising a layer stack (1) consisting of dielectric layers (2), which are arranged one above the other and which contain a ceramic material, and of electrically conductive electrode layers (3) having arranged between said dielectric layers. According to the invention, at least one electrode layer (3) contains a body (4) that is covered by a protective layer (5); the body (4), in turn, contains a metal, and the protective layer (5) contains a protective material that slows the oxidation of metal. The invention also relates to a method for producing a component of the aforementioned type during which the starting material can be oxidized out of high temperature. The invention enables the production of ceramic multilayer components while using expensive electrodes and simplified processes.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein elektrisches Vielschichtbauelement mit einem Schichtstapel (1) mit übereinander angeordneten Dielektrikumschichten (2), welche ein keramisches Material enthalten, und mit übereinanderliegenden, elektrisch leitfähigen Elektroden (3), bei dem wenigstens eine Elektroden (3) einen Körper (4) enthält, der von einer Schutzschicht (5) bedeckt ist, bei dem der Körper (4) ein Metall enthält und bei dem die Schutzschicht (5) ein Schutzmaterial enthält, das die Oxidation des Metalls verlangsamt. Ferner betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Bauelements, wobei die Sinterung bei hohen Temperaturen durchgeführt werden kann. Durch die angegebene Erfindung können keramische Vielschichtbauelemente mit kostengünstigen Elektroden mit vereinfachten Herstellungsprozessen hergestellt werden.

WO 02/089160 A2

WO 02/089160

PCT/DE02/01360

1

Beschreibung

Elektrisches Vielschichtbauelement und Verfahren zu dessen Herstellung

5 Die Erfindung betrifft ein elektrisches Vielschichtbauelement mit einem Schichtstapel mit übereinanderliegenden Dielektrikumschichten, welche ein keramisches Material umfassen, und mit dazwischenliegenden, elektrisch leitfähigen Elektroden-
10 schichten. Darüber hinaus betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung des Vielschichtbauelements.

Aus der Druckschrift DE 197 19 174 A1 ist ein Bauelement der eingangs genannten Art bekannt, bei dem der elektrische Widerstand der Dielektrikumschichten einen positiven Temperaturkoeffizienten aufweist, und bei dem die Elektroden-
15 schichten aus Aluminium hergestellt sind. Zur Herstellung eines solchen Vielschicht Kaltleiters ist die Verwendung von unedlen Metallen als Elektroden-schicht notwendig, da nur solche
20 Metalle eine für die Funktion in einem PTC-Element notwendige Oxidschicht an ihrer Oberfläche abbilden, welche zum Sperrschichtabbau zwischen Elektroden-schicht und Dielektrikumschicht benötigt wird.

25 Das bekannte Bauelement hat den Nachteil, daß das verwendete Aluminium bei den für Kaltleiter-Keramiken typischen Sinter-temperaturen $>1300^{\circ}\text{C}$ nicht stabil ist und oxidiert. Die Elektroden-schichten weisen daher nach dem Sintern einen hohen
30 Ohmschen Widerstand auf, welcher für einen Vielschicht-Kaltleiter unerwünscht ist.

Ferner hat das bekannte PTC-Bauelement den Nachteil, daß das Aluminium bei den hohen Sinter-temperaturen von $>1000^{\circ}\text{C}$ leicht in die Keramik eindiffundiert und die gewünschten Eigenschaften der PTC-Keramik beeinträchtigt.
35

WO 92/08916A

FCT/DE9201360

2

Des weiteren sind aus der Druckschrift DE 199 16 380 A1 Bauelemente der eingangs genannten Art bekannt, bei denen die Dielektrikumschichten aus einem piezoelektrischen Material ausgewählt sind. Die Elektroden-schichten sind aus einer Mischung von Silber und Palladium gefertigt.

Diese bekannten Bauelemente haben den Nachteil, daß die Materialien Silber und Palladium teuer in der Beschaffung sind. Leichter und billiger verfügbare Materialien, wie beispielsweise Kupfer, erfordern einen sehr hohen prozeßtechnischen Aufwand, um Kupfer nicht zu oxidieren.

Ziel der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein elektrisches Vielschichtbauelement anzugeben, das es erlaubt, ein in den Elektroden-schichten verwendetes Metall vor Oxidation in sauerstoffhaltiger Atmosphäre bei hohen Temperaturen zu schützen.

Dieses Ziel wird erfindungsgemäß durch ein Vielschichtbauelement nach Patentanspruch 1 erreicht. Weitere Ausgestaltungen der Erfindung und ein Verfahren zur Herstellung der Erfindung sind den weiteren Ansprüchen zu entnehmen.

Die Erfindung gibt ein elektrisches Vielschichtbauelement an, das einen Schichtstapel mit übereinanderliegenden Dielektrikumschichten umfaßt. Die Dielektrikumschichten enthalten ein keramisches Material und sind durch zwischen den Dielektrikumschichten angeordnete, elektrisch leitfähige Elektroden-schichten voneinander getrennt. Wenigstens eine Elektroden-schicht enthält einen Körper, der von einer Schutzschicht bedeckt ist. Der Körper enthält ein Metall. Die Schutzschicht hat die Aufgabe, die Oxidation des Körpers zu verhindern bzw. zu verlangsamen. Als Schutzschicht kommen Metalle in Frage, die ein größeres Standard-Elektrodenpotential aufweisen als das Metall im Körper, insbesondere Edelmetalle. Die Schutzschicht kann aber auch jede andere geeignete Verbindung darstellen, wie z.B. bor- oder siliziumhaltige Gläser.

WO 02/089160

PCT/DE92/01360

3

Als erfindungsgemäße Vielschichtbauelemente kommen insbesondere Kondensatoren, Heißleiter, Varistoren und piezoelektrische Bauelemente in Betracht.

5 Das erfindungsgemäße Vielschichtbauelement hat den Vorteil, daß die Schutzschicht aufgrund des in ihr enthaltenen Schutzmaterials den Körper vor ungewollter Oxidation schützt. Insbesondere ermöglicht die Erfindung die Verwendung von unedlen
10 Metallen als Metall für den Körper. Die unedlen Metalle haben den Vorteil, daß sie billig und leicht verfügbar sind. Unter unedlen Metallen sind alle Metalle zu verstehen, deren Standard-Elektrodenpotential gemessen gegen eine Standardwasserstoffelektrode bei 25°C negativ ist.

15 Darüber hinaus erlaubt das erfindungsgemäße Bauelement die Anwendung von Prozesseschritten, bei denen das Bauelement während oder nach der Herstellung einer Sauerstoffatmosphäre ausgesetzt ist. Aufgrund der Schutzschicht kann gegenüber einem Vielschichtbauelement ohne Schutzschicht entweder ein höherer Sauerstoffpartialdruck oder eine höhere Temperatur oder auch beides auf das Bauelement angewendet werden, ohne daß
20 die Elektrodenabsichten vollständig oxidiert werden. Dies ist insbesondere von Vorteil, wenn das Vielschichtbauelement durch einen Sinterprozeß hergestellt wird. Bei Verwendung von unedlen Metallen in Elektrodenabsichten muß beim Sintern üblicherweise sehr genau auf einen gegenüber Luft verringerten Sauerstoffpartialdruck geachtet werden. Mit dem erfindungsgemäßen Bauelement ist es nun möglich, eine Sinterung bei relativ hohem Sauerstoffpartialdruck durchzuführen. Dadurch können Prozesse vereinfacht und Prozeßkosten eingespart werden.
25 30

Das erfindungsgemäße Bauelement kann besonders vorteilhaft durch Gemeinsamsinterung von keramischen Grünfolien und elektrisch leitenden Schichten hergestellt sein. Dadurch wird es in einem einfach durchzuführenden Prozeß ermöglicht, viele Schichten übereinander zu stapeln und in einem einzigen

WO 02/089160

PCT/DE92/01360

4

- Schritt zu einem monolithischen Bauelement zu verbinden. Insbesondere erlaubt die Gemeinsameinbringung von keramischen Grünfolien mit Elektroden-schichten das Herstellen von Bauelementen mit sehr vielen Elektroden-schichten, was beispielsweise bei Kondensatoren für eine hohe Kapazität, bei Vielschicht-Kaltleitern für einen niedrigen Widerstand und bei piezoelektrischen Bauelementen für eine hohe mechanische Auslenkung genutzt werden kann.
- 10 Darüber hinaus können an den Außenflächen des erfindungsgemäßen Bauelements in einer vorteilhaften Ausführungsform Außenelektroden angeordnet sein, die mit den Elektroden-schichten kontaktiert sind. Dadurch ist es möglich, Vielschichtbauelemente herzustellen, die für die Oberflächenmontagetechnik
- 15 geeignet sind. Geeignete Außenelektroden wären beispielsweise kappenartig an zwei gegenüberliegenden Seitenflächen des Schichtstapels angeordnete Elektroden, welche ohne weiteres mit den Leiterbahnen einer Leiterplatte in einer Oberflächenmontagetechnik verlötet werden können.
- 20 Eine weitere vorteilhafte Ausführungsform der Erfindung besteht darin, benachbarte Elektroden-schichten mit verschiedenen Außenelektroden zu kontaktieren. Dadurch wird es möglich, die Elektroden-schichten in Form von ineinandergreifenden
- 25 Kammstrukturen anzuordnen. Dadurch kann insbesondere bei Kondensatoren eine hohe Kapazität durch Parallelschalten verschiedener Teilkapazitäten, bei Vielschicht-Kaltleitern ein reduzierter Grundwiderstand durch Parallelschalten mehrerer Teilwiderstände und bei piezoelektrischen Bauelementen eine
- 30 erhöhte mechanische Auslenkung erreicht werden.
- Um den Anforderungen bestimmter Sinterprozesse bei Temperaturen $>800^{\circ}\text{C}$ zu genügen ist es vorteilhaft, das Schutzmaterial so auszuwählen, daß es auch bei Sinter-temperaturen $>800^{\circ}\text{C}$ die
- 35 Oxidation des Körpers verlangsamt. Dadurch wird es möglich, keramische Vielschichtbauelemente mit unedlen Metallen in den Elektroden-schichten zu realisieren, die ohne Schutzschicht

WO 02/089160

PCT/DE02/01360

5

bei den oben genannten Sintertemperaturen oxidiert würden. Solche keramischen Bauelemente sind beispielsweise Piezoaktoren oder auch Vielschicht-Kaltleiter.

- 5 Während für das Metall des Körpers insbesondere unedle Metalle in Betracht kommen, werden für das Schutzmaterial vorzugsweise Edelmetalle verwendet, die die o.g. Temperaturstabilität bei Sinterung an Luft aufweisen. Insbesondere kommen als Edelmetalle für das Schutzmaterial Silber, Gold, Platin oder
10 auch Palladium in Betracht. Aber auch andere Materialien, wie z.B. bor- oder siliziumhaltige Verbindungen sind möglich.

- Für den Körper geeignete Metalle sind beispielsweise Wolfram, Kupfer, Nickel, Chrom, Aluminium oder Titan. Das Metall Wolfram ist beispielsweise auch als Zusatz geeignet zur Herstellung von Vielschicht-Kaltleitern. Dies gilt ebenso für Chrom und Zink. Kupfer ist insbesondere für die Herstellung von
15 Piezoaktoren geeignet, während das Metall Nickel zusammen mit einer erfindungsgemäßen Schutzschicht vorteilhafterweise bei Kondensatoren eingesetzt wird, wodurch die Prozeßführung wegen der dadurch möglichen Sinterung an Luft anstelle von Sinterung bei reduziertem Sauerstoffgehalt vereinfacht werden kann.

- 25 Zur Realisierung eines keramischen Vielschicht-Kaltleiters ist es besonders vorteilhaft, wenn der Ohmsche Widerstand der Dielektrikumschichten einen positiven Temperaturkoeffizienten aufweist. Dies ist beispielsweise möglich durch von Verwendung von Kaltleiter-Keramiken. Eine geeignete Kaltleiter-Keramik ist beispielsweise eine Bariumtitanat-Keramik der
30 allgemeinen Zusammensetzung $(\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}) \text{TiO}_3$, die mit Donatoren und/oder Akzeptoren, beispielsweise mit Mangan und Vanadium dotiert ist.

- 35 Bei Verwendung einer solchen Keramik werden zum Sperrschichtabbau bevorzugt Zusätze von unedlen Metalle wie Aluminium, Chrom oder Zink in den Elektroden-schichten verwendet. Es ist

W/O 02089160

PLT/DE201360

6

aber auch insbesondere Wolfram als Metall für die Elektroden-
schicht geeignet. Unter Sperrschichtabbau ist dabei zu ver-
stehen, daß unedle Metalle an der Grenzschicht Elektro-
de/Keramik oxidiert werden und die Ladungsträgerkonzentration
5 in einer Randschicht zwischen Elektroden- und Dielek-
trikumschicht dadurch erhöht wird (Anreicherungs-
Rand-schicht). Dadurch wird ein Ohmscher Kontakt aufgebaut,
der für die Funktion eines Vielschicht-Kaltleiters notwendig
ist. Die genannten Metalle würden jedoch ohne Schutzschicht
10 bei einer Sinterung an Luft, wie sie für die einfache Real-
isierung von Vielschichtbauelementen notwendig ist, bei den
für Kaltleiter-Keramiken typischen Sinter-temperaturen voll-
ständig oxidiert. Damit würden die Elektroden- und
die Keramik unbrauchbar, weil die oxidierten Elektrodenbe-
15 standteile aus der Grenzschicht Elektrode/Keramik in die Ke-
ramik diffundieren. Die Sinterung in einer sauerstoffhaltigen
Atmosphäre ist notwendig, um die korngrenzenaktiven Schichten
der Kaltleiter-Keramik beim Abkühlen nach dem Sintern aufzu-
bauen. Mit Hilfe der Schutzschicht können aber die notwen-
20 digen Sinterbedingungen eingehalten werden, ohne die Elektro-
den- und Keramik vollständig zu oxidi-
eren.

Vielschicht-Kaltleiter werden zum Zwecke der Sicherung von
25 Komponenten oder Modulen vor hohen Strömen verwendet. Bei ul-
näm plötzlich ansteigenden Strom wächst der Widerstand der
Vielschicht-Kaltleiter sehr stark an, wodurch eine gezielt
zum Vielschicht-Kaltleiter geschaltete Komponente oder Schal-
tung vor Überströmen wirksam geschützt werden kann. Nach Be-
30 weichtigung des Fehlerzustands, aus dem der hohe Strom resul-
tiert, kühlt der Vielschicht-Kaltleiter ab und erreicht wie-
der einen niedrigen ohmschen Widerstand. Keramische Viel-
schicht-Kaltleiter haben aufgrund der Parallelschaltung einer
Vielzahl von Einzelwiderständen den Vorteil, daß sie einen
35 sehr niedrigen Bauteilwiderstand bei niedrigen Temperaturen
aufweisen, den sie zuverlässig auch nach mehrmaligen Anstei-

WO 02/089160

PCT/DE92/01360

7

gen und Abfallen des durch den Kaltleiter fließenden Stromes
immer wieder erreichen.

- Bei der Ausführung des erfindungsgemäßen Bauelements als
5 Vielschicht Kaltleiter kommen insbesondere auch Materialien
für den Körper in Betracht, die chemische Verbindungen von
Wolfram darstellen. Insbesondere kommen in Betracht Wolfram-
karbid oder auch Wolframttrid. Solche Wolfram-Mischungen
bzw. -Verbindungen haben den Vorteil, daß die Oxidation von
10 Wolfram gehemmt aber nicht ganz verhindert wird, so daß der
notwendige Sperrschichtabbau nach wie vor stattfinden kann
und trotzdem eine hohe Leitfähigkeit innerhalb der Elektro-
denachicht gewährleistet ist.
- 15 In einer ersten Ausführungsform der Erfindung können die
Elektroden-schichten einen schichtförmigen Körper enthalten,
an dessen Ober- und Unterseite jeweils eine Schutzschicht an-
geordnet ist.
- 20 In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung können die in
den Elektroden-schichten angeordneten Körper auch von einer
Schutzschicht umhüllte Partikel sein. Diese Ausführungsform
der Erfindung ermöglicht die Verwendung von Pulvern, die eine
Vielzahl von solchen Partikeln enthalten, zur Herstellung der
25 Elektroden-schichten, wodurch die Anwendung der bekannten
Siebdruckverfahren ermöglicht wird. Daraus resultiert der
Vorteil, daß für das Aufbringen der Elektroden-schichten auf
den keramischen Grünfolien bzw. deren weiteren Verarbeitung
keine neuen Techniken entwickelt werden müssen.
- 30 Bei der Verwendung von umhüllten Partikeln in der Elektroden-
schicht von Vielschicht-Kaltleitern ist es darüber hinaus
vorteilhaft, wenn die Elektroden-schicht neben den Partikeln
noch ein Edelmetall wie Silber oder Palladium enthält, so daß
35 auch bei partieller Oxidation der für den Sperrschichtabbau
verantwortlichen Elektrodenkomponenten im Kern der Partikel
eine hohe Leitfähigkeit innerhalb der Elektroden-schicht ge-

WQ 02089160

PCT/DE02/01360

8

währeistet ist. Eine Elektrodenachicht eines Vielschicht-
Kaltleiters kann z.B. zu 10 Gew.-% aus beschichtetem Wolfram-
Pulver und zu 90 Gew.-% aus einer Mischung aus Silber und
Palladium bestehen.

- 5 Des weiteren kann die Schutzschicht wenigstens zwei Teil-
schichten aufweisen, die unterschiedliche Materialien enthal-
ten. Beispielsweise kommt es in Betracht, ein Pulver für die
Elektrodenachichten zu verwenden, dessen Partikel in ihren
10 Kern im wesentlichen aus Wolfram bestehen, wobei der Kern der
Partikel von einer Silberschicht umhüllt ist. Die silberhal-
tige Umhüllung wiederum ist von einer zweiten Hülle umhüllt,
die Platin enthält. Eine solche als Doppelschicht ausgeführte
Schutzschicht hat den Vorteil, daß sich während des Aufheiz-
15 prozesses beim Sintern des Bauelements aus dem Silber und dem
Platin eine Legierung bilden kann, die bei einer höheren Tem-
peratur als Silber (Silber schmilzt bei ca. 960 °C) schmilzt,
wodurch ein teilweiser Schutzschichtabbau verhindert werden
kann. Die Schutzschicht erlaubt dadurch nicht den Zutritt von
20 zuviel Sauerstoff zum Wolfram im Kern des Partikels.

- Ein für den Einsatz in dem erfindungsgemäßen Vielschichtbau-
element geeignetes Pulver kann beispielsweise durch Umhüllen
von Partikeln eines geeigneten Metalls mit einer Edelmetall-
25 schicht mittels eines physikalischen Verfahrens hergestellt
werden. Als physikalisches Verfahren zur Herstellung von Pul-
vern, deren Partikel umhüllt sind, kommen beispielsweise
Sputtern oder auch Aufdampfen in Betracht. Dabei muß jedoch
beachtet werden, daß die Partikel des Pulvers während des
30 Aufdampfens bzw. Sputterns bewegt werden müssen, so daß sie
allseitig beschichtet werden.

- Bor- oder siliziumhaltige Gläser als Schutzmaterial können in
Form einer Schutzschicht durch chemische Verfahren wie PVD
35 oder CVD auf ein Pulver aufgebracht werden.

WO 02/089160

PCT/DE02/01360

9

Bei Anwendungen des erfindungsgemäßen Vielschichtbauelements als Piezoaktor oder auch als Kondensator ist es vorteilhaft, wenn die Schutzschicht den Körper dicht umschließt. In diesen Fällen ist eine Oxidation des Körpers unerwünscht. Durch ein dichtes Umschließen des Körpers mit der Schutzschicht kann das Herantreten von Sauerstoff, abgesehen von Sauerstofftransport mittels Diffusion, weitgehend vermindert werden.

Bei den genannten Verfahren zur Herstellung von Pulvern, deren Partikel umhüllt sind, entstehen Schutzschichten, die Poren aufweisen. Diese Poren können in vorteilhafter Weise den Zutritt von Sauerstoff zum Kern der Partikel erlauben und dadurch den Sperrschichtabbau in den Vielschicht-Kaltleitern dienen. Um jedoch andererseits den Zutritt von zuviel Sauerstoff zum Körper zu verhindern, kann es vorteilhaft sein, die Schichtdicke der Schutzschicht so zu wählen, daß die Anzahl der Poren reduziert ist und somit der Zutritt von Sauerstoff auf das für den Sperrschichtabbau erforderliche Maß reduziert ist. Eine geeignete Dicke für die Schutzschicht beträgt auch im Hinblick auf ein zu verwendendes Siebdruckverfahren weniger als 5 µm.

Des weiteren ist es vorteilhaft, wenn die in dem Pulver, das in einer Paste zur Herstellung der Elektrodenabschichten verwendet wird, enthaltenen Partikel eine Ausdehnung von typischerweise <5 µm aufweisen. Gleichzeitig ist es vorteilhaft, wenn die Schutzschicht eine Dicke von ebenfalls typischerweise <5 µm aufweist. Solche Partikelabmessungen haben den Vorteil, daß die üblichen Siebe für das Siebdruckverfahren zum Auftragen von Elektrodenabschichten auf keramische Grünfolien verwendet werden können. Die üblichen Siebe haben typischerweise eine Maschenweite kleiner als 5 µm.

Es sind aber auch andere Größenverhältnisse zwischen Partikel und Schutzschicht denkbar.

WO 02/089160

PCT/DE02/01360

10

Des weiteren gibt die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines elektrischen Vielschichtbauelements an, wobei die Sinterung der Schichten bei einer Temperatur von typischerweise oberhalb 800°C durchgeführt wird.

- 5 Ein solches Verfahren hat den Vorteil, daß die für viele Anwendungen bzw. Keramikmaterialien benötigten Sintertemperaturen erreicht werden können. Darüber hinaus kommen aufgrund der erfindungsgemäßen Schutzschicht für das Metall des Körpers preiswerte Metalle in Betracht.

- 10 Darüber hinaus ist ein Verfahren zur Herstellung eines Vielschichtbauelements vorteilhaft, wobei die Sinterung des Schichtstapels in einer Atmosphäre erfolgt, bei der der Sauerstoff-Gleichgewichtspartialdruck des Gleichgewichts Körpermetall/Körpermetalloxid überschritten ist. Ein solches Verfahren hat den Vorteil, daß mit erhöhtem Sauerstoffdruck, beispielsweise mit Luft, beim Sintern gearbeitet werden kann, wodurch die Prozeßführung zur Herstellung des Bauelements
- 15 entscheidend vereinfacht wird. Beispielsweise kann bei Verwendung von Wolfram als Metall für den Körper bei einer Sauerstoffatmosphäre gearbeitet werden, welche den Gleichgewichtspartialdruck Wolfram/Wolframdioxid überschreitet.

- 20 Dadurch kann der für viele Keramiken erforderliche hohe Sauerstoffanteil der Sinteratmosphäre zugeführt werden, wobei die Schutzschicht das unedle Metall, beispielsweise Wolfram, wirksam vor dem hohen Sauerstoffpartialdruck schützt.

- 25 Im folgenden wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen und den dazu gehörigen Figuren näher erläutert.

Figur 1 zeigt beispielhaft ein erfindungsgemäßes Vielschichtbauelement in perspektivischer Darstellung

- 30 Figur 2A zeigt den Partikel eines Pulvers, welches zur Herstellung von Elektroden-schichten in dem erfindungs-

WO 02/089160

PCT/DK02/01360

11

gemäßes Bauelement verwendet werden kann, im schematischen Querschnitt.

5 Figur 2B zeigt einen Partikel gemäß Figur 2A, dessen Schutzschicht Poren aufweist.

10 Figur 3 zeigt beispielhaft den Aufbau einer Elektroden-schicht eines erfindungsgemäßen Bauelements im schematischen Querschnitt.

15 Figur 1 zeigt ein Bauelement in perspektivischer Darstellung. Es wird hergestellt durch Sintern eines Stapels von übereinanderliegenden Grünfolien und Elektroden-schichten. Auf eine Oberfläche einer Grünfolie wird dazu in dem für die Elektrode vorgesehenen Bereich eine Elektrodenpaste aufgebracht. Dazu eignen sich eine Reihe von insbesondere Dickschichtverfahren, vorzugsweise Aufdrucken, beispielsweise mittels Siebdruck. Zumindest im Bereich einer Kante der Grünfolie oder nur im Bereich einer Ecke der Grünfolie verbleibt ein nicht von 20 Elektrodenpaste bedeckter Oberflächenbereich. Möglich ist es auch, die Elektrode nicht als flächige Schicht aufzubringen, sondern strukturiert, gegebenenfalls als durchbrochenes Muster.

25 Die Siebdruckpaste besteht z.B. aus metallischen, metallisches Wolfram oder eine Wolframverbindung umfassenden Partikeln zur Herstellung der gewünschten Leitfähigkeit, ggf. sinterfähigen keramischen Partikeln zur Anpassung der Schwindeeigenschaften der Elektrodenpaste an die der Keramik und einem 30 ausbrennbaren organischen Binder, um eine Formbarkeit der keramischen Masse bzw. einen Zusammenhalt der Grünkörper zu gewährleisten. Dabei können Partikel aus reinem Wolfram, Partikel aus Wolframlegierung, Wolframverbindung oder gemischte Partikel aus Wolfram und anderen Metallen verwendet werden. 35 Die Partikel sind dabei von einer erfindungsgemäßen Schutzschicht umhüllt (vergleiche Figur 2A und B). Bei keramischen Vielschichtbauelementen, die einer nur geringen mechanischen

W0 02/049160

PCT/DE02/01360

12

Belastung ausgesetzt sind, ist es auch möglich, in der Elektrodenpaste auf die keramischen Anteile ganz zu verzichten.

Anschließend werden die bedruckten Grünfolien in einer gewünschten Anzahl so zu einem Folienstapel übereinandergeschichtet, daß (grüne) Keramikschichten und Elektroden-schichten alternierend übereinander angeordnet sind.

Anschließend wird der auf Grund des Binders noch formelastische Folienstapel durch Pressen und gegebenenfalls Zuschneiden in die gewünschte äußere Form gebracht. Dann wird die Keramik gesintert, was einen mehrstufigen Prozeß umfassen kann. Die endgültige Sinterung, bei der die Keramik bis zu vollständigen bzw. bis zur gewünschten Verdichtung zusammensintert, liegt in der Regel zwischen 800 und 1500°C.

Nach der Sinterung entsteht aus den einzelnen Grünfolien-schichten ein monolithischer keramischer Schichtstapel 1, der einen festen Verbund der einzelnen von Keramikschichten gebildeten Dielektrikumschichten 2 aufweist. Dieser feste Verbund ist auch an den Verbindungsstellen Keramik/Elektrode/Keramik gegeben. Im Schichtstapel 1 sind alternierend Dielektrikumschichten 2 und Elektroden-schichten 3 übereinander angeordnet. An zwei einander gegenüberliegenden Seiten des Bauelementkörpers werden nun Außenelektroden 6 erzeugt, die jeweils mit jeder zweiten Elektroden-schicht 3 in elektrischem Kontakt stehen. Dazu kann beispielsweise zunächst eine Metallisierung, üblicherweise aus Silber auf der Keramik erzeugt werden, beispielsweise durch stromlose Abscheidung. Diese kann anschließend galvanisch veredelt werden, z.B. durch Aufbringen einer Schichtfolge Ag/Ni/Sn. Dadurch wird die Lötbarkeit auf Platinen verbessert. Es sind jedoch auch andere Möglichkeiten der Metallisierung beziehungsweise der Erzeugung der Elektroden-schichten 6 geeignet.

W0002009166

PCT/DE02/01360

13

Durch die Verwendung von umhüllte Wolframpartikel gemäß Figur 2 enthaltenden Elektroden-schichten in Verbindung mit einer Kaltleiter-Keramik werden folgende Vorteile erreicht:

- 5 a Verminderung der Oxidation dadurch Verminderung der Volumenausdehnung
- b Verbesserung der Haftfestigkeit zur Keramik
- c Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit durch weniger Oxidation
- 10 d Bessere Anbindefähigkeit für eine Außenmetallisierung aus einer Silber-Einbrennpaste an Elektroden-schichten
- e Die Ladungsverteilung innerhalb der Schicht wird gleichmäßiger aufgrund einer verbesserten Homogenität durch weniger Oxidation.
- 15 f der Sperrschichtabbau wird durch Wolfram in Verbindung mit Kaltleiter-Keramik erreicht Herstellung eines Ohm-schen Kontakts

- Die Erfindung beschränkt sich aber nicht auf Kaltleiter-Keramiken mit wolframbhaltigen Elektroden-schichten, sondern ist vielmehr auch auf andere Arten von elektrokeramischen Bauelementen anwendbar, wie beispielsweise auf Kondensatoren oder Piezobauelemente, bei denen vorzugsweise Perowskitkeramiken Anwendung finden oder auch auf Heißeiter in Verbindung mit Spinell-Keramiken. Darüber hinaus kommen als erfindungs-gemäße Bauelemente auch solche in Betracht, bei denen die Keramiks-schichten eine Zinkoxid-Keramik enthalten und die da-durch als Varistoren geeignet sind. Darüber hinaus kann das erfindungsgemäße Bauelement als Kaltleiter verwendet werden, falls bei den Dielektrikumschichten Bariumtitanat-Keramiken mit den Zusätzen Barium, Titan, Calcium, Strontium oder Blei bzw. weitere Dotierelemente verwendet werden.

- Figur 2A zeigt einen Körper 4 in Form eines Partikels, der von einer Schutzschicht 5 umhüllt ist, die den Partikel dicht umschließt. Um für die Anwendung in Vielschicht-Kaltleitern notwendige partielle Oxidation zu erreichen, können poröse

WO 02/089160

PCT/DE02/01360

14

Schutzschichten erzeugt bzw. kann die Schichtstärke der Schutzschicht angepasst werden, die den Zutritt von kleinen Mengen Sauerstoff zum Körper 4 erlaubt. Figur 2B zeigt einen solchen Partikel, dessen Schutzschicht 5 Poren 7 aufweist. Der Körper 4 kann beispielsweise aus Wolfram bestehen, während die Umhüllung 5 aus Palladium als Schutzmaterial besteht.

Figur 3 zeigt eine Elektroden-schicht 3, bei der der Körper 4 die Form einer Schicht aufweist, die an der Ober- und an der Unterseite mit einer Schutzschicht 5 bedeckt ist. Die Schutzschicht 5 kann beispielsweise aus Palladium bestehen, während der Körper 4 Wolfram enthalten kann.

Die Erfindung beschränkt sich nicht auf die dargestellten Ausführungsbeispiele, sondern wird in ihrer allgemeineren Form durch Patentanspruch 1 definiert.

WO 02/089160

PCT/DE02/01360

15

Patentansprüche

1. Elektrisches Vielschichtbauelement
- mit einem Schichtstapel (1) mit übereinanderliegenden Dielektrikumschichten (2), welche ein keramisches Material umfassen, und
- mit dazwischenliegenden, elektrisch leitfähigen Elektroden-schichten (3),
- bei dem wenigstens eine Elektroden-schicht (3) einen Körper (4) enthält, der von einer Schutzschicht (5) bedeckt ist,
- bei dem der Körper (4) ein Metall enthält und
- bei dem die Schutzschicht (5) ein Schutzmaterial enthält, das die Oxidation des Körpermetalls verlangsamt.
- 15 2. Bauelement nach Anspruch 1,
das durch Gewinnsinterung von keramischen Grünfolien und Elektroden-schichten (3) hergestellt ist.
3. Bauelement nach einem der Ansprüche 1 oder 2,
20 bei dem das Schutzmaterial so gewählt ist, daß es bei der Sinterung bei Temperaturen $>800^{\circ}\text{C}$ die Oxidation des Körpermetalls verlangsamt.
4. Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
25 bei dem das Metall des Körpers ein unedles Metall ist.
5. Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
bei dem das Schutzmaterial ein Edelmetall ist.
- 30 6. Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
bei dem das Metall des Körpers Wolfram, Kupfer, Nickel, Aluminium, Titan oder Chrom ist.
7. Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
35 bei dem das Schutzmaterial Gold, Silber, Platin oder Palladium ist.

WO 02/089160

PCT/DE02/01360

16

8. Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
bei dem der ohmsche Widerstand der Dielektrikumschichten (2)
einen positiven Temperaturkoeffizienten aufweist.
- 5 9. Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 8,
bei dem die Elektroden (3) Wolframkarbid oder Wolframnitrid enthalten.
10. Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 9,
10 bei dem der Körper (4) eine Schicht ist, die auf wenigstens
einer Seite mit einer Schutzschicht (5) bedeckt ist.
11. Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 9,
15 bei dem der Körper (4) ein von einer Schutzschicht (5) um-
hüllter Partikel ist.
12. Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 11,
bei dem die Schutzschicht (5) wenigstens zwei Teilschichten
aufweist, die unterschiedliche Materialien enthalten.
- 20 13. Bauelement nach einem der Ansprüche 11 oder 12,
bei dem die Elektroden (3) aus einem Pulver herge-
stellt sind, dessen Partikel durch ein chemisches oder physi-
kalisches Verfahren mit einem Schutzmaterial umhüllt sind.
- 25 14. Bauelement nach Anspruch 12 oder 13,
bei dem die Schutzschicht (5) den Körper (4) dicht um-
schließt.
- 30 15. Bauelement nach einem der Ansprüche 11 bis 13,
bei dem die Schutzschicht (5) Poren (7) aufweist.
16. Bauelement nach einem der Ansprüche 11 bis 15,
35 bei dem der Partikel eine Ausdehnung von maximal 5 µm auf-
weist und bei dem die Schutzschicht (5) eine Dicke von maxi-
mal 5 µm aufweist.

WO 02/089160

PCT/DE02/01360

17

17. Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 16, bei dem an Außenflächen des Schichtstapels (1) Außenelektroden (6) angeordnet sind, die mit Elektroden-schichten (3) kontaktiert sind.

5

16. Bauelement nach Anspruch 17, bei dem benachbarte Elektroden-schichten (3) mit verschiedenen Außenelektroden (6) kontaktiert sind.

10 15. Verfahren zur Herstellung eines elektrischen Vielschichtbauelements nach einem der Ansprüche 2 bis 16, wobei die Sinterung der Grünfalten und Elektroden-schichten (2) bei einer Temperatur > 800°C durchgeführt wird.

15 20. Verfahren nach Anspruch 15, wobei die Sinterung in einer Sauerstoffatmosphäre erfolgt, bei der der Sauerstoff-Gleichgewichtspartialdruck des Gleichgewichtes Metall/Metalloxid überschritten ist.

WO 02/089168

PCT/DE02/01360

1/1

FIG 1

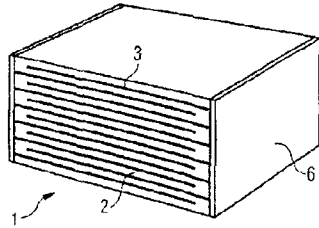


FIG 2A

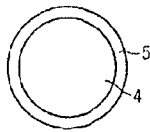


FIG 2B

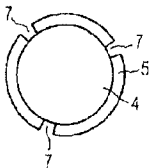


FIG 3

